

ES 99/242

REC'D 05 OCT 1999	
WIPO	PCT

OFICINA ESPAÑOLA

de

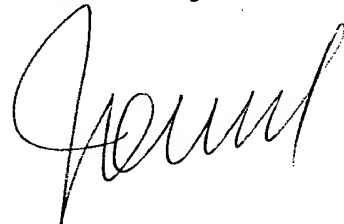
PATENTES y MARCAS

CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 9801737, presentada en este Organismo, con fecha 31 de Julio de 1998.

Madrid, 20 de septiembre de 1999

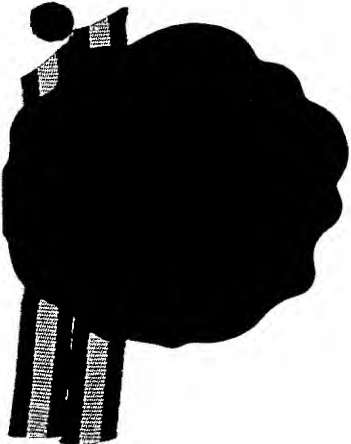
El Director del Departamento de Patentes
e Información Tecnológica.



JOSE DANIEL VILA ROBERT

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)





OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

(art. 53 de la Ley Orgánica
11/1983 de Régimen Universitario)

INSTANCIA DE SOLICITUD DE:

☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD

(1) <input type="checkbox"/> SOLICITUD DE ADICION <input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL <input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD <input type="checkbox"/> TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA		(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD		NUMERO DE SOLICITUD P 801737	
				FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN O.E.P.M. 31 JUL. 1998	
				FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO O.E.P.M. Provença, 339 - 08037-Barcelona	
		(3) LUGAR DE PRESENTACION BARCELONA		CODIGO 08	
(4) SOLICITANTES(S)		APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA		NOMBRE	
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA				DNI Q0818003F	
(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE					
DOMICILIO C/JORDI GIRONA, 31					
LOCALIDAD BARCELONA					
PROVINCIA BARCELONA					
PAIS RESIDENCIA ESPAÑA					
NACIONALIDAD ESPAÑOLA					
TELEFONO 93 401 71 26					
CODIGO POSTAL 08034					
CODIGO PAIS ES					
CODIGO NACION ES					
(6) INVENTORES		(7) <input type="checkbox"/> EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR <input checked="" type="checkbox"/> EL SOLICITANTE NO EL INVENTOR O UNICO INVENTOR		(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO <input checked="" type="checkbox"/> INVENC. LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESION	
APELLIDOS		NOMBRE		NACIONALIDAD	
AREAL GUERRA		ROGELIO		ESPAÑOLA	
TERRADO PABLO		RAMON		ESPAÑOLA	
				COD. NACION ES	
(9) TITULO DE LA INVENCION					
DISOLVENTES HIDROFLUOROCARBONADOS PARA DESACIDIFICACIÓN DE MATERIALES CELULÓSICOS					
(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 25.2 L.P. <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO					
(11) EXPOSICIONES OFICIALES					
LUGAR					
FECHA					
(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD					
PAIS DE ORIGEN		COD. PAIS	NUMERO	FECHA	
(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P. <input checked="" type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO					
(14) REPRESENTANTE		APELLIDOS		NOMBRE	
DOMICILIO		LOCALIDAD		CODIGO	
		PROVINCIA		COD. POSTAL	
(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN					
<input checked="" type="checkbox"/> DESCRIPCION. Nº DE PAGINAS. 6 <input checked="" type="checkbox"/> REIVINDICACIONES. Nº DE PAGINAS. 1 <input type="checkbox"/> DIBUJOS. Nº DE PAGINAS. <input checked="" type="checkbox"/> RESUMEN <input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD <input type="checkbox"/> TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD			<input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE REPRESENTACION <input type="checkbox"/> PRUEBAS <input type="checkbox"/> JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS <input type="checkbox"/> HOJA DE INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS <input type="checkbox"/> OTROS		
FIRMA DEL FUNCIONARIO					
FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE					
(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION					
Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.					

1. O.E.P.M. Expediente

ILMO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

UNE A-4 MOD. 3101i



PATENTE
RESUMEN Y GRAFICO

NUMERO DE SOLICITUD
9801737

FECHA DE PRESENTACION

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

DISOLVENTES HIDROFLUOROCARBONADOS PARA DESACIDIFICACIÓN DE MATERIALES CELULÓSICOS

Uso de disolvente hidrofluorocarbonados HFA 227 de fórmula: $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$; (1,1,1,2,3,3,3,-heptafluoropropano) para la desacidificación de materiales celulósicos en los sistemas de desacidificación en masa y mediante sprays.

GRAFICO

ESPAÑOLA DE PATENTES

OFICINA



Y MARCAS

DATOS DE PRIORIDAD

(31) NUMERO

(32) FECHA

(33) PAIS

A1

(12)

PATENTE DE INVENCION

P 9801737

(21)

NUMERO DE SOLICITUD

(22)

FECHA DE PRESENTACION

(71)

SOLICITANTE (S)

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

NACIONALIDAD

ESPAÑOLA

DOMICILIO C/JORDI GIRONA, 31

08034 BARCELONA

(72)

INVENTOR (ES)

Rogelio AREAL GUERRA

Ramon TERRADO PABLO

(73)

TITULAR (ES)

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

(11)

N.º DE PUBLICACION

(45)

FECHA DE PUBLICACION

(62)

PATENTE DE LA QUE ES
DIVISIONARIA

GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)

(51)

Int. Cl.

(54)

TITULO

DISOLVENTES HIDROFLUOROCARBONADOS PARA
DESACIDIFICACIÓN DE MATERIALES CELULÓSICOS

(57)

RESUMEN (APORTACION VOLUNTARIA, SIN VALOR JURIDICO)

DISOLVENTES HIDROFLUOROCARBONADOS PARA DESACIDIFICACIÓN DE MATERIALES CELULÓSICOS

Uso de disolvente hidrofluorocarbonados HFA 227 de fórmula: $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$;
(1,1,1,2,3,3,3,-heptafluoropropano) para la desacidificación de materiales
celulósicos en los sistemas de desacidificación en masa y mediante sprays.

DISOLVENTES HIDROFLUOROCARBONADOS PARA DESACIDIFICACION DE MATERIALES CELULÓSICOS

Sector de la técnica

5 Este invento se refiere al campo de la preservación de materiales celulósicos, como libros, documentos, papel prensa, mapas, y tejidos, aplicado en particular, en un proceso para la desacidificación de materiales celulósicos, (algodón, fibras celulósicas procedentes de la madera, lino, yute, y cáñamo), mediante el empleo de disolventes para los productos con los
10 que se efectúan los tratamientos.

Estado de la técnica

El empleo de hidroclorofluorocarburos e hidrofluorocarburos para sustituir a los
15 Clorofluorocarburos por los productos anteriores, reduce sustancialmente el número de átomos de cloro disponibles que pueden ser liberados bajo una exposición a las intensas radiaciones duras en la estratosfera, en comparación con los clorofluorocarburos de los productos anteriores. Por otra parte, la presencia de hidrógeno hace que el compuesto sea menos reactivo, de modo que tiende a descomponerse más fácilmente antes de alcanzar la estratosfera. La
20 velocidad de descomposición de estos compuestos es más elevada que la de los clorofluorocarburos, cuyo tiempo de vida se cifra entre 60 y 100 años. Mientras que las leyes prohibirán eventualmente el uso de hidroclorofluorocarburos, el calendario de retirada de estos productos para el consumo empieza el 1 de enero de 1996, y su eliminación total se ha fijado para el año 2030 (Acuerdo de Copenhague que establece una enmienda al Protocolo de
25 Montreal de 23-25 de noviembre de 1992). En cuanto a los hidrofluorocarburos, de momento no existe ninguna limitación semejante.

Por esta razón en el invento que se propone se han eliminado los hidroclorofluorocarburos y nos limitamos su aplicación al HFA 227, este último introducido en el mercado con posterioridad al año 1996. El HFA 227, lo fabrica Solvay en Europa desde 1997, con
30 patentes de uso para aerosoles y como líquido extintor de incendios, sin ninguna otro tipo de patentes de uso que estas dos últimas citadas.

Los hidroclorofluorocarburos y/o hidrofluorocarburos actúan como diluyentes para vehicular

un agente de desacidificación hasta un material celulósico con acidez elevada. A partir de ahora, se entenderá como "material celulósico" el papel, libros, documentos, material de archivos, mapas, obras de arte y artículos elaborados con algodón y/o lino, por ejemplo vestidos y banderas.

5

La presente solicitud de Patente de uso de Invención consiste en el empleo de los HFA en lugar de los CFCI, (freones) actualmente prohibidos por la convención de Montreal y de los hidroclorofluorocarburos (HCIFC) a eliminar antes del año 2030, enmienda de Copenhague. Precedentes de aplicación de compuestos ClFC y ClFCH se encuentran en la patente de Estados Unidos número 3,939,091 (Kelly, G.B., 7 Febrero 1976) que reivindica un producto para la desacidificación del papel que supera el problema de las soluciones de desacidificación anteriores a base de metóxido de magnesio disuelto en clorofluorocarburo. El metóxido de magnesio se disuelve en metanol o en una mezcla de metanol y triclorotrifluoroetano (FREON F7). Se introduce luego dióxido de carbono en la solución para obtener una solución incolora del 20% de metilcarbonato de metoximagnesio.

15

La Patente de Estados Unidos N1 4,860,685 (Smith, R.D., 29 Agosto 1989) y la correspondiente Patente Canadiense N1 1,272,018 (31 Julio 1990) describen un sistema de spray flexible para la desacidificación de materiales celulósicos.

20

La patente canadiense de Worsfold, D. James N° 2.142.135 (1996/08/09), tiene por objeto encontrar un producto para la desacidificación de materiales celulósicos ácidos que contenga un diluyente que reemplace a los diluyentes de clorofluorocarburos utilizados en los productos existentes hasta ahora.

25

Descripción de la invención

De entre los HFA capaces de disolver los alcóxidos de magnesio carbonatados se emplea el fluorocarburo R-134a (Solvay). Se trata de un HFA, de estructura química F_3C-CH_2F , cuya polaridad es apropiada para disolver los compuestos organomagnésicos carbonatados; carece de toxicidad, y la completa recuperación del mismo hace que sus inconvenientes (ligera

30

contribución al efecto invernadero) sean mínimos, aunque provoca lluvia ácida en el proceso de degradación.

El producto concreto sobre el que se pretende aplicar la patente de uso es el HFA 227, que posee unas características más favorables para su aplicación. Después de la impregnación de los libros ácidos con la solución desacidificante, hay que proceder al reciclado del disolvente fluorocarbonado. Para ello se enfría la bombona del freón con ayuda del grupo frigorífico, hasta temperaturas próximas a 0 °C, y simultáneamente se calienta el autoclave (hasta 40 °C como máximo). Cuando la presión del autoclave tiende a estabilizarse a un valor bajo (menos de 2 bar), quedan en la cámara sin libros unos 1.200 g de freón, y a mitad de ocupación unos 600 g. La recuperación casi total de este residuo se consigue conectando herméticamente a una llave de cierre rápido una bolsa de polipropileno vacía. De este modo, los escapes de disolvente a la atmósfera quedan reducidos a unos 40-50 g en cada ciclo.

Se ha determinado la solubilidad de la mezcla formada por n-propanol al 50 % y di-n-propilato de magnesio carbonatado 50 %, y se ha comprobado que la solubilidad a - 25 °C, observando se produce con una miscibilidad total del producto carbonatado al 50 % en HFA 227 a diferentes proporciones de mezcla del disolvente, e incluso se pueden lograr solubilidades del orden de 25 al 75 % del reactivo carbonatado. Las solubilidades se mantienen aumentando la cantidad de HFA 227 hasta 75; 80; 85 y 90 % y la proporción restante de n-propanol y reactivo carbonatado en proporciones del 75 % (50/50 %); 50 % (50/50 %) y 25 % (50/50 %). Por supuesto también se han comprobado concentraciones inferiores. Todo ello indica una miscibilidad elevada entre el producto n-di-propilato de magnesio carbonatado y n-propanol en el cosolvente HFA 227.

Un agente de desacidificación, preferentemente un **alcóxido de magnesio carbonatado**, se combina con un diluyente de clorofluorocarburo, preferentemente triclorotrifluoroetano, y un gas propelente de clorofluorocarburo, preferentemente diclorodifluorometano. Se puede lograr una presurización y propulsión adicionales mediante un gas inerte como el nitrógeno. El alcóxido de magnesio carbonatado, como el metilcarbonato de metoximagnesio o el etilcarbonato de etoximagnesio, se produce disolviendo el correspondiente alcóxido de magnesio en poco alcohol en presencia de dióxido de Los procesos descritos anteriormente emplean clorofluorocarburos ya que éstos son esencialmente no reactivos, y por consiguiente

no suponen un riesgo directo de toxicidad para los organismos vivos. Sin embargo, las mismas características de inercia química de los clorofluorocarburos los hacen muy problemáticos en la estratosfera. Se ha demostrado que los clorofluorocarburos son el factor principal responsable de la destrucción de la capa de ozono de la estratosfera y que contribuyen al efecto invernadero en la biosfera. El problema se centra en el cloro que se libera cuando los clorofluorocarburos están expuestos a la radiación UV y radiaciones más duras en la estratosfera.

Según uno de los aspectos de este invento, se presenta un producto para la desacidificación de material celulósico, en cuya composición se halla un alcóxido de magnesio carbonatado, un disolvente, y un diluyente hidroclofluorocarbonado o hidrofluorocarbonado. Hay que hacer notar aquí que indica un hidrocarburo hidroclofluorado (sin duda ataca la capa de ozono, por tanto no existen diferencias con los anteriores métodos), además en la descripción de los productos derivados de los alcóxidos metálicos no indica cuales son los productos de forma específica y los que indica están incluidos en las patentes anteriores (metóxido y etóxidos de magnesio carbonatados).

Según otro aspecto de este invento, se presenta un método para la preparación de un producto para la desacidificación de material celulósico, que consiste en las etapas de: calentamiento a reflujo de magnesio metal con metanol para producir una suspensión de metóxido de magnesio en metanol; saturación de la suspensión fría de metóxido de magnesio en metanol con dióxido de carbono para producir una disolución de metilcarbonato de metoximagnesio en metanol; y dilución de la solución de metilcarbonato de metoximagnesio con un diluyente hidroclofluorocarbonado o hidrofluorocarbonado. Según esta patente canadiense, los clorofluorocarburos presentes en los productos para desacidificación utilizados hasta ahora, son sustituidos por un hidroclofluorocarburo o un hidrofluorocarburo. El inventor firmante ha descubierto que los agentes de desacidificación a base de metóxidos y etóxidos de magnesio carbonatados son solubles en hidroclofluorocarburos y/o hidrofluorocarburos y que las soluciones resultantes son eficaces para la desacidificación de materiales celulósicos. Además, los hidroclofluorocarburos e hidrofluorocarburos son esencialmente inertes y no tóxicos. Como diluyentes apropiados hay que citar al difluorocloroetano, trifluorocloroetano, tetrafluorocloroetano, hidroclofluoropropanos e hidroclofluorobutanos; un diluyente hidroclofluorocarbonado especialmente apropiado es el 1,1-dicloro-1-fluoroetano. Se puede añadir como codiluyente clorodifluorometano, para incrementar la presión de vapor de la

mezcla, aumentando con ello la velocidad de evaporación de la disolución. Preferiblemente, la concentración de clorodifluorometano añadido como codiluyente no es superior a un 10% (p/v), teniendo en cuenta la elevada presión de vapor del clorodifluorometano.

- Son hidrofluorocarburos adecuados los derivados fluorados de metano, etano, propano y butanos, esta reivindicación de la patente no está probada porque muchos freones de los que abarcarían esta generalización no son comerciales en la fecha de la patente e incluso no se fabricaban, El HFA-227 de fórmula $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$; (1,1,1,2,3,3,3,-heptafluoropropano), que tiene una densidad a 20 °C de 1.415 g/cc. La empresa SOLVAY ha comenzado a comercializar dicho producto a principios de 1996, debido a que en Septiembre de 1995, el
- 5
- 10 Comité Europeo de Especialidades Farmacéuticas en Bruselas (CPMP), estableció que el HFA 227 es adecuado para inhaladores farmacéuticos, lo que hace imposible su citación en la Patente Canadiense (1995/02/08). Toxicidad 1000 (v/v).

REIVINDICACIONES

- 1.- Uso de disolvente hidrofluorocarbonados HFA 227 de fórmula: $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$; (1,1,1,2,3,3,3,-heptafluoropropano) para la desacidificación de materiales celulósicos en los sistemas de desacidificación en masa y mediante sprays
2. Uso del disolvente hidrofluorocarbonados HFA 227 de fórmula: $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$; (1,1,1,2,3,3,3,-heptafluoropropano) según reivindicación 1 caracterizado porque interviene como codisolvente en todas las proporciones, por pruebas de solubilidad efectuadas para disolver los alcóxidos de magnesio carbonatados disueltos en sus alcoholes respectivos (metanol para los metoxi derivados; etanol para etoxiderivados; propanol para los propoxiderivados).
3. Uso del disolvente hidrofluorocarbonados HFA 227 de fórmula: $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$; (1,1,1,2,3,3,3,-heptafluoropropano) según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración del di-n-propilato de magnesio carbonatado está comprendida entre 3.8% -6 % (p/v) aproximadamente en aplicación en los sprays que emplean como líquido propelente HFA 227.
4. Uso del disolvente hidrofluorocarbonados HFA 227 de fórmula: $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$; (1,1,1,2,3,3,3,-heptafluoropropano) según la reivindicación 3, caracterizado porque el codiluyente es el principal disolvente y el n-propanol está en concentraciones inferiores al 6.5 % en el contenido total del spray, para evitar los efectos sobre las tintas de impresión, que hasta valores superiores al 20 % de n-propanol en medio acuoso no producen alteraciones.
5. Uso del disolvente hidrofluorocarbonados HFA 227 de fórmula: $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$; (1,1,1,2,3,3,3,-heptafluoropropano) como codisolvente en el proceso de desacidificación de materiales celulósicos, tejidos de lino o algodón, yute, cáñamo cartones y periódicos.
6. Uso del disolvente hidrofluorocarbonados HFA 227 de fórmula: $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$; (1,1,1,2,3,3,3,-heptafluoropropano) según reivindicación 5 para su aplicación como propelente de sprays para su aplicación en desacidificación de materiales celulósicos.

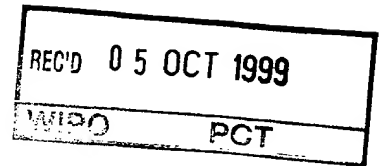


1



2



**OFICINA ESPAÑOLA**

ES 99/242

de

4

PATENTES y MARCAS**CERTIFICADO OFICIAL**

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 9801733, presentada en este Organismo, con fecha 31 de Julio de 1998.

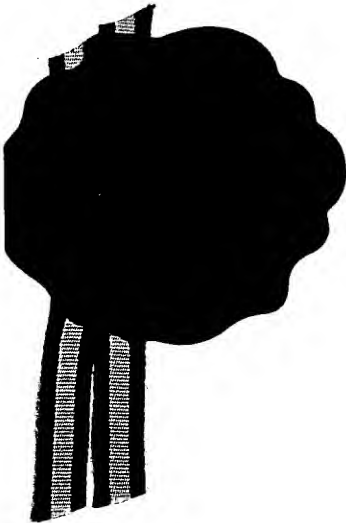
Madrid, 20 de septiembre de 1999

El Director del Departamento de Patentes
e Información Tecnológica.

JOSE DANIEL VILA ROBERT

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)







EXENCIÓN DE PAGO DE TASAS
(art. 162 de la Ley Orgánica
11/1985 de 2 de mayo de 1985)

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y
MARCAS

INSTANCIA DE SOLICITUD DE:

☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD

(1) <input type="checkbox"/> SOLICITUD DE ADICION <input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL <input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD <input type="checkbox"/> TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA		(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD		NUMERO DE SOLICITUD P9801733 DEPARTAMENT D'INDUSTRIA, COMERCÍ i TURISME FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN O.E.P.M. 31 JUL. 1998 CIDEM FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN OFICINA DIFERENTE O.E.P.M. 08037-Barcelona	
(4) SOLICITANTE(S)		APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA		(3) LUGAR DE PRESENTACION CODIGO	
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA		UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA		BARCELONA 08	
(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE		OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Dpto. SECRETARÍA GENERAL REPROGRAFÍA Panamá, 1 - Madrid 28071			
DOMICILIO C/JORDI GIRONA, 31		TELEFONO 93 401 71 26			
LOCALIDAD BARCELONA		CODIGO POSTAL 08 0 34			
PROVINCIA BARCELONA		CODIGO PAIS E.S.			
PAIS RESIDENCIA ESPAÑA		CODIGO NACION E.S.			
NACIONALIDAD ESPAÑOLA					
(6) INVENTOR(ES)		(7) <input type="checkbox"/> EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR <input checked="" type="checkbox"/> EL SOLICITANTE NO ES EL INVENTOR O UNICO INVENTOR		(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO <input checked="" type="checkbox"/> INVENC. LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESION	
APELLIDOS		NOMBRE		NACIONALIDAD	
AREAL GUERRA		ROGELIO		ESPAÑOLA	
(Ver hoja de informaciones complement.)				COD. NACION ES	
(9) TITULO DE LA INVENCION					
DESACIDIFICACIÓN DE MATERIAL CELULÓSICO					
(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 25.2 L.P. <input type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO					
(11) EXPOSICIONES OFICIALES					
LUGAR FECHA					
(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD					
PAIS DE ORIGEN		COD. PAIS	NUMERO	FECHA	
(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P. <input checked="" type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO					
(14) REPRESENTANTE		APELLIDOS		NOMBRE CODIGO	
DOMICILIO		LOCALIDAD		PROVINCIA COD. POSTAL	
(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN					
<input checked="" type="checkbox"/> DESCRIPCION. N.º DE PAGINAS 10 <input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE REPRESENTACION <input checked="" type="checkbox"/> REIVINDICACIONES. N.º DE PAGINAS 2 <input type="checkbox"/> PRUEBAS <input type="checkbox"/> DIBUJOS. N.º DE PAGINAS... <input type="checkbox"/> JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS <input checked="" type="checkbox"/> RESUMEN <input checked="" type="checkbox"/> HOJA DE INFORMACIONES <input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD COMPLEMENTARIAS <input type="checkbox"/> TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD <input type="checkbox"/> OTROS					
(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION					
Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.					
				FIRMA DEL FUNCIONARIO	
				FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE	
				Ferran Laguarda	
				Vicerrector de Polít.Cient.	

1. O.E.P.M. Expediente

ILMO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

NUMERO DE SOLICITUD

P9801733

FECHA DE PRESENTACION

HOJA INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS

- ☒ PATENTE DE INVENCION
☐ MODELO DE UTILIDAD

(4) SOLICITANTES	APELLIDOS O RAZON SOCIAL	NOMBRE	DNI
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA			Q0818003F
(6) INVENTORES	APELLIDOS	NOMBRE	NAC.
GIBERT VIVES TERRADO PABLO		JOSEP M. RAMON	ES ES
(11) EXPOSICIONES OFICIALES			
LUGAR:		FECHA:	
(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAIS DE ORIGEN	CODIGO	NUMERO	FECHA



PATENTE

RESUMEN Y GRAFICO

NÚMERO DE SOLICITUD

FECHA DE PRESENTACIÓN

150001755

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

DESACIDIFICACIÓN DE MATERIAL CELULÓSICO

Se presenta en la patente que se solicita un producto para la desacidificación de materiales celulósicos alterados por la acidez, como papel, libros, documentos, prensa, guardados en bibliotecas, archivos y hemerotecas, que está formado por el propilato de magnesio carbonatado. Se emplea como disolvente el propanol en n-dipropilato de magnesio carbonatado y como vehiculante y diluyente en hidrofluorocarburo. El producto de desacidificación de esta patente de invención puede ser aplicado por rociado a través de boquillas, o por inmersión del material celulósico en el producto de desacidificación en la máquina correspondiente.

GRAFICO





(31) NUMERO

DATOS DE PRIORIDAD

(32) FECHA

(33) PAIS

A1

(12) PATENTE DE INVENCION

(21) NUMERO DE SOLICITUD

P 9801733

(22) FECHA DE PRESENTACION

(71) SOLICITANTE(S)

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA - UPC

NACIONALIDAD

DOMICILIO

C/. Jordi Girona, 31 - 08034 BARCELONA

(72) INVENTOR(ES)

Rogelio AREAL GUERRA, Josep M. GIBERT VIVES y Ramón TERRADO PABLO

(73) TITULAR(ES)

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

(11) N.º DE PUBLICACION

(45) FECHA DE PUBLICACION

(62) PATENTE DE LA QUE ES
DIVISIONARIA

GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)

(51) Int. Cl.

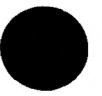
(54) TITULO

**DESACIDIFICACIÓN
DE MATERIAL
CELULÓSICO**

(57) RESUMEN (APORTACION VOLUNTARIA, SIN VALOR JURIDICO)

DESACIDIFICACIÓN DE MATERIAL CELULÓSICO

Se presenta en la patente que se solicita un producto para la desacidificación de materiales celulósicos alterados por la acidez, como papel, libros, documentos, prensa, guardados en bibliotecas, archivos y hemerotecas, que está formado por el propilato de magnesio carbonatado. Se emplea como disolvente el propanol en n-dipropilato de magnesio carbonatado y como vehiculante y diluyente en hidrofluorocarburo. El producto de desacidificación de esta patente de invención puede ser aplicado por rociado a través de boquillas, o por inmersión del material celulósico en el producto de desacidificación en la máquina correspondiente.



DESACIDIFICACIÓN DE MATERIAL CELULÓSICO

Sector de la técnica

5

Este invento se refiere al campo de la preservación de materiales celulósicos, como libros, documentos, y prensa, mapas, y tejidos, aplicado en particular, en un proceso para la desacidificación de materiales celulósicos, (algodón, fibras celulósicas procedentes de la madera, lino, yute, y cáñamo).

10

Estado de la técnica

Existe una gran preocupación sobre el deterioro de materiales celulósicos alterados, especialmente de bibliotecas, hemerotecas, museos y archivos. La causa más significativa del deterioro de los materiales celulósicos es la hidrólisis catalizada por la acción del ácido sobre la celulosa, que da lugar a un acortamiento de las moléculas de celulosa, y por tanto a unas fibras más débiles y frágiles. Hay muchos factores que dan lugar a la acidificación de los materiales celulósicos, por ejemplo los contaminantes atmosféricos (ácidos existentes en la atmósfera), el empleo de alumbre en los procesos de fabricación de papel y los productos de degradación de la celulosa y las tintas.

20

En su esfuerzo por reducir el deterioro de los materiales celulósicos por la hidrólisis catalizada por ácidos, los investigadores han prestado atención a procesos para lograr la desacidificación de materiales celulósicos. Se han estudiado específicamente productos o composiciones para la desacidificación en medio no acuoso, capaces de neutralizar la acidez de los materiales celulósicos y de introducir una reserva alcalina que inhiba la reacidificación.

La Patente de Estados Unidos U.S N1 3,676,182 (R.D. Smith, 11 Julio 1972) se refiere a un proceso de desacidificación no acuosa del papel empleando metóxido de magnesio como agente desacidificante. El agente desacidificante se disuelve en metanol hasta una concentración entre 5% -11%. La solución resultante puede diluirse con un clorofluorocarburo, como el triclorofluorometano o el diclorodifluorometano, hasta formar una solución que contiene entre un 1% y un 2% de metóxido de magnesio. El clorofluorocarburo contribuye a la rápida evaporación de la solución e imparte propiedades hidrofóbicas a las soluciones de desacidificación que contienen metanol, minimizando con ello el ataque del metanol sobre ciertas tintas. Los libros y papeles se pueden mojar en la solución, o ésta se puede aplicar por cepillado o rociado.

Sin embargo, el metóxido de magnesio es extremadamente sensible al agua, de modo que incluso trazas de humedad producen la hidrólisis inmediata formándose un precipitado gelatinoso de hidróxido de magnesio, que es insoluble en agua y en disolventes orgánicos. A menos que el papel se haya deshidratado suficientemente antes del tratamiento, puede ocurrir la hidrólisis prematura del metóxido de magnesio, formándose un depósito indeseable de hidróxido de magnesio sobre la superficie del papel. Por otra parte, las boquillas del rociador se atascan muy frecuentemente. Las cerdas de los cepillos se apelmazan y se deben limpiar y secar completamente antes de volver a utilizarlos.

La patente de Estados Unidos número 3,939,091 (Kelly, G.B., 7 Febrero 1976) reivindica un producto para la desacidificación del papel que supera el problema de las soluciones de desacidificación anteriores a base de metóxido de magnesio disuelto en clorofluorocarburo. El metóxido de magnesio se disuelve en metanol o en una mezcla de metanol y triclorotrifluoroetano (FREON F7). Se introduce luego dióxido de carbono en la solución para obtener una solución incolora del 20% de metilcarbonato de metoximagnesio. La solución resultante tolera muy bien el agua comparado con las soluciones de metóxido de magnesio y no produce obturaciones de las boquillas del spray o apelmazamiento de los cepillos.

La Patente Canadiense Número 1,147,510 (Smith, R.D., 7 Junio 1983) describe otro método para la producción de metilcarbonato de metoximagnesio. El magnesio metálico reacciona con metanol absoluto para formar metóxido de magnesio seco. El metóxido de magnesio se redisuelve en metanol saturado de dióxido de carbono formándose una solución de metilcarbonato de metoximagnesio. La solución se diluye con triclorotrifluoroetano o diclorodifluorometano. La solución diluida se rocía o aplica a cepillo sobre papeles para su desacidificación. Como alternativa, el papel se puede sumergir en la solución. Este método para la preparación del metilcarbonato de metoximagnesio permite preparar previamente el material seco, es decir, el metóxido de magnesio, fuera del lugar de trabajo y efectuar la redisolución con metanol y la carbonatación in situ.

La Patente de Estados Unidos N1 4,860,685 (Smith, R.D., 29 Agosto 1989) y la correspondiente Patente Canadiense N1 1,272,018 (31 Julio 1990) describen un sistema de spray flexible para la desacidificación de materiales celulósicos. Un agente de desacidificación, preferentemente un alcóxido de magnesio carbonatado, se combina con un diluyente de clorofluorocarburo, preferentemente triclorotrifluoroetano, y un gas propelente de clorofluorocarburo, preferentemente diclorodifluorometano. Se puede lograr una presurización y propulsión adicionales mediante un gas inerte como el nitrógeno. El alcóxido de magnesio carbonatado, como el metilcarbonato de metoximagnesio o el etilcarbonato de etoximagnesio, se produce disolviendo el correspondiente alcóxido de magnesio en poco alcohol en presencia de dióxido de carbono.

Los procesos descritos anteriormente emplean clorofluorocarburos ya que éstos son esencialmente no reactivos, y por consiguiente no suponen un riesgo directo de toxicidad para los organismos vivos. Sin embargo, las mismas características de inercia química de los clorofluorocarburos los hacen muy problemáticos en la estratosfera. Se ha demostrado que los clorofluorocarburos son el factor principal responsable de la destrucción de la capa de ozono de la estratosfera y que contribuyen al efecto invernadero en la biosfera. El problema se centra en el cloro que se libera cuando los clorofluorocarburos están expuestos a la radiación UV y radiaciones más duras en la estratosfera. El cloro destruye al ozono catalizando su transformación en oxígeno molecular. La producción y consumo de los clorofluorocarburos se han reducido sustancialmente y deberán suprimirse antes del 1 de enero de 1996 (Acuerdo de Copenhague que enmienda al Protocolo de Montreal, de 23-25 de noviembre de 1992). De acuerdo con ello, debe encontrarse sustitutos para los clorofluorocarburos diluyentes de las soluciones hasta ahora utilizadas. En cuanto a los hidrofluorocarburos, de momento no existe ninguna limitación semejante.

La patente canadiense de Worsfold, D. James N° 2.142.135 (1996/08/09), tiene por objeto encontrar un producto para la desacidificación de materiales celulósicos ácidos que contenga un diluyente que reemplace a los diluyentes de clorofluorocarburos utilizados en los productos existentes hasta ahora.

Según uno de los aspectos de este invento, se presenta un producto para la desacidificación de material celulósico, en cuya composición se halla un alcóxido de magnesio carbonatado, un disolvente, y un diluyente hidroclorofluorocarbonado o hidrofluorocarbonado. Hay que hacer notar aquí que indica un hidrocarburo hidroclorofluorado (sin duda ataca la capa de ozono, por tanto no existen diferencias con los anteriores métodos), además en la descripción de los productos derivados de los alcóxidos metálicos no indica cuales son los productos de forma específica y los que indica están incluidos en las patentes anteriores (metóxido y etóxidos de magnesio, nunca habla del n-propóxido de magnesio o n-dipropilato de magnesio).

Según otro aspecto de este invento, se presenta un método para la preparación de un producto para la desacidificación de material celulósico, que consiste en las etapas de: calentamiento a reflujo de magnesio metal con metanol para producir una suspensión de metóxido de magnesio en metanol; saturación de la suspensión fría de metóxido de magnesio en metanol con dióxido de carbono para producir una disolución de metilcarbonato de metoximagnesio en metanol; y dilución de la solución de metilcarbonato de metoximagnesio con un diluyente hidroclorofluorocarbonado o hidrofluorocarbonado.

Según esta patente canadiense, los clorofluorocarburos presentes en los productos para desacidificación utilizados hasta ahora, son sustituidos por un hidroclorefluorocarburo o un hidrofluorocarburo. El inventor firmante ha descubierto que los agentes de desacidificación a base de metóxidos y etóxidos de magnesio carbonatados son solubles en hidroclorefluorocarburos y/o hidrofluorocarburos y que las
5 soluciones resultantes son eficaces para la desacidificación de materiales celulósicos. Además, los hidroclorefluorocarburos e hidrofluorocarburos son esencialmente inertes y no tóxicos.

El empleo de hidroclorefluorocarburos e hidrofluorocarburos para sustituir a los clorofluorocarburos de los productos anteriores reduce sustancialmente el número de iones cloruro disponibles que pueden
10 ser liberados bajo una exposición a las intensas radiaciones duras en la estratosfera, en comparación con los clorofluorocarburos de los productos anteriores. Por otra parte, la presencia de hidrógeno hace que el compuesto sea menos reactivo, de modo que tiende a descomponerse más fácilmente antes de alcanzar la estratosfera. La velocidad de descomposición de estos compuestos es más elevada que la de los clorofluorocarburos, cuyo tiempo de vida se cifra entre 60 y 100 años. Mientras que las leyes
15 prohibirán eventualmente el uso de hidroclorefluorocarburos, el calendario de retirada de estos productos para el consumo empieza el 1 de enero de 1996, y su eliminación total se ha fijado para el año 2030 (Acuerdo de Copenhague que enmienda el Protocolo de Montreal de 23-25 de noviembre de 1992). En cuanto a los hidrofluorocarburos, de momento no existe ninguna limitación semejante.

20 Por esta razón nosotros en el invento que proponemos en nuestra patente hemos eliminado los hidroclorefluorocarburos y nos limitamos a aplicar un HFA R-134 a y HFA 227, este último introducido en el mercado con posterioridad al año 1996. El HFA 227, es fabricado por Solvay en Europa desde 1997.

25 Los hidroclorefluorocarburos y/o hidrofluorocarburos actúan como diluyentes para vehicular un agente de desacidificación y un disolvente hasta un material celulósico envejecido. A partir de ahora, se entenderá como "material celulósico" a papel, libros, documentos, material de archivos, mapas, obras de arte y artículos elaborados con algodón y/o lino, por ejemplo vestidos y banderas.

30 Un agente de desacidificación apropiado es un alcóxido de magnesio carbonatado, como el metilcarbonato de metoximagnesio o el etilcarbonato de etoximagnesio.

Un método para obtener el metilcarbonato de metoximagnesio está descrito en la Patente de Estados Unidos N1 3,939,091. Se calienta a reflujo magnesio metal en metanol produciéndose una suspensión
35 de metóxido de magnesio en metanol. Después de enfriar, la suspensión de metóxido de magnesio en metanol se satura con dióxido de carbono formándose una disolución de metilcarbonato de

metoximagnesio en metanol.

El metilcarbonato de metoximagnesio y el etilcarbonato de etoximagnesio se pueden sintetizar también como se describe en la Patente Canadiense n^o 1,147,510, donde el magnesio metal se hace reaccionar con metanol o etanol para formar metóxido de magnesio o etóxido de magnesio, respectivamente. La solución resultante se seca, mediante métodos conocidos por personal cualificado, formándose un polvo seco de alcóxido de magnesio. El metóxido de magnesio o el etóxido de magnesio secos se mezclan a continuación con metanol o etanol en presencia de dióxido de carbono, para formar metilcarbonato de metoximagnesio o etilcarbonato de etoximagnesio, respectivamente.

10

Preferentemente, el alcóxido de magnesio carbonatado es metilcarbonato de metoximagnesio o etilcarbonato de etoximagnesio, siendo el metilcarbonato de metoximagnesio el más preferido de los dos. Sin embargo, el personal experimentado podrá apreciar que otros alcóxidos de magnesio carbonatados pueden ser preparados por alguno de los métodos descritos, empleando otros disolventes para producir los correspondientes homólogos del metilcarbonato de metoximagnesio. No obstante, el disolvente debe ser evaluado por sus potenciales efectos perjudiciales para las cubiertas, tintas, etc., presentes en el material a tratar.

Como diluyentes apropiados hay que citar al difluorocloroetano, trifluorocloroetano, tetrafluorocloroetano, hidroclofluoropropanos e hidroclofluorobutanos; un diluyente hidroclofluorocarbonado especialmente apropiado es el 1,1-dicloro-1-fluoroetano. Se puede añadir como codiluyente clorodifluorometano, para incrementar la presión de vapor de la mezcla, aumentando con ello la velocidad de evaporación de la disolución. Preferiblemente, la concentración de clorodifluorometano añadido como codiluyente no es superior a un 10% (p/v), teniendo en cuenta la elevada presión de vapor del clorodifluorometano.

Son hidrofluorocarburos adecuados los derivados fluorados de metano, etano, propano y butanos, esta reivindicación de la patente no está probada porque muchos freones de los que abarcarían esta generalización no son comerciales en la fecha de la patente e incluso no se fabricaban, El HFA-227 de fórmula $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_3$; (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano), que tiene una densidad a 20 °C de 1.415 g/cc. La empresa SOLVAY ha comenzado a comercializar dicho producto a principios de 1996, debido a que en Septiembre de 1995, el Comité Europeo de Especialidades Farmacéuticas en Bruselas (CPMP), estableció que el HFA 227 es adecuado para inhaladores farmacéuticos, lo que hace imposible su citación en la Patente Canadiense (1995/02/08). Toxicidad 1000 (v/v).

35

Descripción de la invención.

La síntesis de alcóxidos de magnesio es bien conocida desde la publicación del libro de Bradley, D.C.,
 5 Mehrotra, R.C. y Gaur, D.P.: Metal Alkoxides. Academic Press. London, 1978. Otros trabajos de
 Bradley han sido publicados en relación a la obtención de óxidos metálicos de magnesio a partir de
 alcóxidos de magnesio, Bradley (Chem. Rev., 89,1317(1989); Bradley: Adv. Chem. Radiochem.
 15,259(1972). Por último las síntesis de estos compuestos aparecen descritas en el trabajo de H. Thoms,
 M. Eppe, H. Viebrock y A. Reller en el J. Mater. Chem. 5(4) 589, 1995. En él se describen las síntesis
 10 de los diferentes alcóxidos magnésicos de los alcoholes metílico, etílico, propílico, butílico, iso-
 propílico, y ter-butílico.

Se ha sintetizado el dipropilato de magnesio del que se ha efectuado el espectro infrarrojo y la
 determinación de carbono, hidrógeno y magnesio coincidiendo con los resultados del trabajo anterior.
 15 El espectro infrarrojo en pastilla de BrK da bandas intensas a 2958, 2871 cm^{-1} (CH_3 -); 1461 cm^{-1}
 (flexión de los C-H asim y a 1371 cm^{-1} flexión de los C-H sim. A 1117, 1093 cm^{-1} (banda muy intensa
 de tensión de C-O; 534 cm^{-1} (banda de intensidad media de la vibración de tensión del Mg-O).
 Análisis elemental: Calc: C 50.6 %; H 9.9 % . Encont. C: 49.7 % ; H: 9.4 %
 Magnesio calc: 17.08 % . Mg encon. 16.92 % .

20 La síntesis descrita está dirigida a la obtención de un producto de gran pureza para efectuar los estudios
 estructurales de la sustancia, que es muy lábil y se hidroliza en presencia de la humedad de la
 atmósfera, por lo que se ha procedido en atmósfera de nitrógeno seco para la totalidad de operaciones
 de manipulación y análisis del producto.

25 Modificación del procedimiento de síntesis con el objetivo de lograr una síntesis práctica para su
 aplicación industrial:

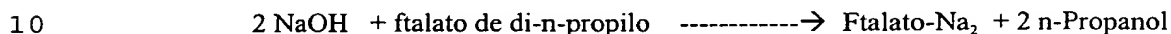
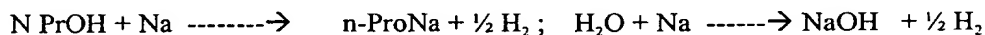
D. C. Bradley en su trabajo publicado en Chem. Rev. 89, 1317 (1989), indica que los metales divalentes
 30 tales como el magnesio pueden activarse mediante la adición de yodo, que actúa eliminando óxidos
 en la superficie del metal.

Procedimiento:

Preparación de los reactivos:

Deshidratación del propanol (propanol absoluto). A. I. Vogel. Practical Organic Chemistry pag 168.
 35 3ª Ed. Longmans, 1961 (Modificado para el propanol). Se ha empleado propanol (PANREAC calidad
 PS) con un contenido en agua del 0.1 % que se elimina de la siguiente forma:

En un balón de fondo redondo de 2 litros de capacidad se colocan 1,25 l de 1-propanol y se añaden 7 g de sodio metálico del que se han eliminado las partes oxidadas. Cuando el sodio ha reaccionado completamente, al cabo de una 1 hora, se añaden 27 g de ftalato de di-n-propilo y la mezcla se hierve durante 2 horas. A continuación se destila, de esta forma se elimina totalmente el agua; al alcanzarse la temperatura de 98 °C, se recoge el 1-propanol anhidro en un matraz de dos bocas provisto de un tubo de cloruro cálcico anhidro



Preparación de la cinta de magnesio:

15

Para asegurar una buena reactividad del magnesio metal, debe de eliminarse la capa superficial de óxidos carbonatos, etc., que se han formado por contacto con la atmósfera, para ello se tratan unos 200 g de cinta de magnesio con 0.5 l de ácido clorhídrico diluido (5 % aprox.) durante un breve tiempo del orden de 5 minutos agitando bien en un Erlenmeyer abierto para que el hidrógeno se elimine. A continuación se lava rápidamente con agua destilada varias veces hasta eliminación completa del ácido, verificándolo por determinación cualitativa de cloruros. Posteriormente se elimina el agua con sucesivos lavados (2-3) con alcohol etílico absoluto. Se seca entre papeles de filtro y finalmente se almacena en un frasco topacio bajo atmósfera de nitrógeno. Se seca en estufa a 100 °C durante 15 minutos. Se deja enfriar siempre pasando nitrógeno seco y se cierra herméticamente.

25

Descripción de un modo de realización de la invención

En la presente patente se contempla por un lado la preparación del di-n-propilato de magnesio y por otro la obtención del di-n-propilato de magnesio carbonatado.

30

Procedimiento I:

Se colocan en un matraz de fondo redondo de 5 l de capacidad 3750 ml de n-propanol anhidro (3 Kg) y a continuación se añaden 146 g de magnesio metal (6 moles) y 3 g de yodo metal como catalizador. Se calienta a ebullición durante 6 horas. Se obtiene el di-n-propilato de magnesio en forma de un sólido cristalino blanco grisáceo. Se deja enfriar en dicho balón para proceder al siguiente paso

de reacción.

La cantidad en producto está comprendida entre 770-800 g con rendimientos entre 90-92 %.

Las concentraciones en peso del di-n-propilato de magnesio están comprendidas entre 34.0- 35.0 %.

5 Procedimiento 2:

Para la utilización de disoluciones más concentradas en producto activo con mucho menor contenido en propanol. Se procede de la siguiente forma:

- 10 A 1250 ml de etanol (1000 g), se añaden 48.8 g de magnesio y 1 g de yodo. Se hierve a reflujo durante 16 horas. Al producto así obtenido se le añaden 350 ml de tolueno para eliminar parte del alcohol n-propílico y concentrar adecuadamente la disolución para lograr concentraciones del producto hasta un 45-50 %. La utilización del tolueno se efectúa para lograr un azeótropo de punto de ebullición menor que elimine el n-propanol. Composición del azeotropo:

15

Propanol P. Ebullición 97.2 °C Composición del azeótropo: 48.0 % de Propanol

Punto de ebullición del azeótropo: 92.0

Tolueno: P. Ebullición 110.6 °C Composición del azeótropo: 52 % de Tolueno

- 20 De esta forma añadiendo 390 ml de tolueno se logró eliminar 350 ml de n-propanol por la composición del azeotropo con lo que se produce un sólido impregnado en n-propanol con una pequeña parte de tolueno menor al 1 % , que para rendimientos del orden del 90 % da concentraciones del orden del 50 % respectivamente en n-dipropilato de magnesio.

- 25 El producto obtenido por este procedimiento no es soluble en HFA 227 por lo que no es posible su empleo directo y hay que proceder a la obtención de un reactivo menos activo tal como el producto carbonatado el n-dipropilato de magnesio carbonatado soluble en HFA 227 en todas las proporciones.

Obtención del di-n-propilato de magnesio carbonatado.

- 30 La síntesis del dipropilato de magnesio carbonatado. No descrita en la bibliografía científica en la búsqueda que se ha efectuado mediante el Chemical Abstracts y Chemisches. Zentralblatt y Beilstein y bases de datos de patentes.

- 35 Una vez obtenido el di-n-propilato de magnesio: con un rendimiento del 90 %, tanto por el procedimiento 1 como por el 2, se pasa una corriente de anhídrido carbónico, previo enfriamiento del n-dipropilato de magnesio, ya que la reacción del anhídrido carbónico es exotérmica y camina más

lentamente y con ligera descomposición si se efectúa a temperaturas superiores a 45-50 °C. El producto sólido de partida va transformándose en una forma soluble, constituida por el n-dipropilato de magnesio carbonatado con elevación de la temperatura hasta 45-50 ° C. La reacción se concluye en 3.5-6 horas, según las cantidades de producto a sintetizar, lo que se pone de manifiesto porque baja la temperatura de la mezcla hasta que se alcanza la temperatura ambiente. Se deja decantar 48-72 horas y por succión a vacío se trasvasa al recipiente para carga y dosificación.

Procedimiento 1:

- 10 La cantidad obtenida a partir de 6 moles de magnesio del producto carbonatado está comprendida entre 912 g en aproximadamente 1.700 g de n-propanol, lo que da lugar a una concentración en reactivo de del orden: $912/1.700 = 54 \%$ del reactivo carbonatado.

Análisis del producto purificado:

Contenido en CO₂ cal: 23.62 CO₂ encont = 23.43 %

- 15 Magnesio cal: 13.04 Mg encont = 12.92 %

Espectro IR : 536 cm⁻¹ (banda aguda media correspondiente Mg-O). Banda intensa a 1652 cm⁻¹ (corresponde al enlace C=O del carbonato).

El material celulósico se puede poner en contacto con el producto de desacidificación de este invento mediante rociado con sprays, no siendo necesario que dicho material celulósico sea deshidratado a

- 20 vacío antes de ponerlo en contacto con el producto de desacidificación de este invento al aplicarlo en forma de sprays. Se ha probado que funciona sin dejar ningún tipo de depósito exterior si los documentos se deshidratan a vacío.

- 25 El producto de desacidificación de este invento se puede utilizar con el método y el aparato descritos en la Solicitud de Patente Española nº 9600016 (U.P.C.. Inventores: R. Areal, J.M. Gibert y J.M. Dagà). El aparato descrito es una cámara de tratamiento, que sirve tanto para las etapas de presecado, (vacío para deshidratación), limpieza de los dorados, neutralización y evaporación, rodeada de un sistema para la recuperación total de los disolventes.

REIVINDICACIONES

- 1.- Producto para la desacidificación de material celulósico, caracterizado porque está compuesto por un alcóxido de magnesio carbonatado, un disolvente, y codiluyentes hidrofluorocarbonados tales como: HFA R-134 a y HFA 227.
5
2. Producto para la desacidificación de material celulósico, según reivindicación 1 caracterizado porque, el alcóxido de magnesio carbonatado es el di-n-propilato de magnesio carbonatado.
- 10 3. Producto para la desacidificación de material celulósico, según reivindicación 1 caracterizado porque el disolvente es propanol.
4. Producto para la desacidificación de material celulósico, según reivindicación 1 caracterizado porque el diluyente es n-propanol a concentraciones del orden 50-55 %, y el n-propilato de magnesio carbonatado al 45-50 % .
15
5. Producto para la desacidificación de material celulósico, según reivindicación 1 caracterizado porque, el codiluyente hidrofluorocarbonado está formado por HFA 227, y se aplica en cualquier proporción.
20
6. Producto para la desacidificación de material celulósico, según reivindicación 1 caracterizado porque la concentración de disolvente n-propanol es menor que el 10 % (p/v) en la disolución de aplicación para la desacidificación por su dilución en cosolvente HFA 227.
- 25 7. Producto para la desacidificación de material celulósico, según según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque se aplica a materiales celulósicos en los sistemas de desacidificación en masa y mediante sprays.
8. Producto para la desacidificación de material celulósico, según reivindicación 7 caracterizado porque la concentración del di-n-propilato de magnesio carbonatado está comprendida entre 3.8% -6 % (p/v) aproximadamente en los sprays, y de n-propanol entre 4-6.2% de forma que no afecta la escritura impresa y las tintas gálicas. Se ha observado que los dorados obtenidos a partir de los años 1960 en adelante, si son de colorantes fijados sobre plástico se alteran, así como algunas colas sintéticas utilizadas para pegar los lomos a partir de dicho año.
30
9. Uso del di-n-propilato con HFA 227 como vehiculante y diluyente para la desacidificación de material celulósico mediante rociado a través de boquillas, o por inmersión del material celulósico en el producto de desacidificación.
35

10. Método para la obtención de di-n-propilato de magnesio carbonatado caracterizado porque comprende las etapas de calentamiento a reflujo de magnesio metal, en propanol para producir una suspensión de di-n-propilato de magnesio en propanol y enfriamiento de la suspensión de di-n-propilato
- 5 de magnesio en propanol; reacción de la suspensión fría de n-dipropilato de magnesio en n-propanol con dióxido de carbono, seco por paso a través de frascos favadores con anhídrita, para eliminar restos de humedad y obtener una disolución de n-propilato magnesio carbonatado en n-propanol; dilución de la disolución de di-n-propilato de magnesio carbonatado con el codiluyente hidrofluorocarbonado HFA
- 227 .

